

1 GB 2 131 500

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 3244595 C2

⑤1 Int. Cl. 4:  
F16J 15/10  
C 09 K 3/10

②1 Aktenzeichen: P 32 44 595.4-12  
②2 Anmeldetag: 2. 12. 82  
④3 Offenlegungstag: 7. 6. 84  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 2. 3. 89

DE 3244595 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:  
Sigri GmbH, 8901 Meitingen, DE

⑦2 Erfinder:  
Hirschvogel, Alfred, 8901 Langweid, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 16 71 006  
DE-OS 24 41 602

⑤4 Dichtung

DE 3244595 C2

NP10  
Jensen, 1982

## Patentansprüche

1. Durch Walzen geblähter Graphitpartikel hergestellter Dichtungskörper, insbesondere Zylinderkopfdichtung, dadurch gekennzeichnet, daß er nur über einen Teil seiner Dicke in einer von der Oberfläche der Dichtung ausgehenden Zone Furanharz enthält.
2. Dichtungskörper nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Furanharz-haltigen Schicht 0,05 bis 0,15 mm beträgt.
3. Verfahren zum Herstellen eines Dichtungskörpers nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Dichtungskörper mit einer ein Furanderivat aus der Gruppe Furfurylalkohol, Furfurol und einen Härtungskatalysator enthaltenden Lösung beschichtet, nach einer Verweilzeit von 5 bis 10 min der Lösung entnommen und zur Kondensation und Härtung in einer ersten Stufe auf 80 bis 140°C und in einer zweiten Stufe auf 180 bis 220°C erhitzt wird.
4. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Dichtungskörper mit einer 90% Furfurylalkohol und 10% Maleinsäureanhydrid enthaltenden Lösung beschichtet wird.

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein durch Walzen geblähter Graphitpartikel hergestellter Dichtungskörper, insbesondere eine Zylinderkopfdichtung.

Pulver- und partikelförmiger Graphit, besonders Naturgraphit wird im Gemisch mit keramischen und metallischen Stoffen und mit Kunstharzen seit langem für Dichtungen und Packungen aller Art verwendet (siehe z. B. Chem.-Ing.-Technik Bd. 22 (1950) Nr. 13/14, S. 284. Für Dichtungen und Packungen, die besonders hohen Temperaturen oder aggressiven Medien ausgesetzt sind, ist es von Vorteil, die günstigen Stoffeigenschaften des Graphits in vollem Maße auszunutzen, d. h., ihre Nutzung nicht durch den Zusatz anderer Stoffe zu den Dichtungen und Packungen zu begrenzen.

Verschiedene Naturgraphitsorten, besonders flockenförmige Naturgraphite, sind vergleichsweise bildsam und lassen sich ohne Zusätze von Bindern oder anderen die Haftfestigkeit fördernde Stoffe zu Körpern der verschiedensten Form verpressen, z. B. zu Platten oder Ringen. Ihre Verwendung, besonders auch auf dem Gebiet der Dichtungen, ist wegen der geringen Festigkeit überhaupt nicht oder nur in geringem Umfang möglich. Graphitformlinge mit einer wesentlich größeren Festigkeit erhält man mit einem durch die DE-PS 12 53 130 bekanntgewordenen Verfahren, bei welchem man Graphitpartikel mit einer oder mehreren oxidierenden Säuren behandelt, eine Graphiteinlagerungsverbindung herstellt und die Verbindung durch Einwirkung von Wärme zersetzt. Dabei entstehen ziehharmonikaartige geblähte oder expandierte Graphitpartikel, die ohne Binder zu flexiblen Folien oder Schichtkörpern, die ausschließlich aus Graphit bestehen, z. B. durch Walzen oder Gesenkpressen verdichtet werden können.

Aus geblähten Graphitpartikeln hergestellte Körper werden vorteilhaft als Dichtungen, Packungen, Bürsten, Strahlungsschirme und ähnliches verwendet und es hat nicht an Versuchen gefehlt, die günstige Temperatur- und Korrosionsfestigkeit des physiologisch unbedenklichen Werkstoffs auch für Flachdichtungen zu nutzen, besonders für Zylinderkopfdichtungen. Diese Dichtun-

gen bestehen im wesentlichen aus einem Kern aus Blech, Metallgeweben und ähnlichen Verstärkungseinslagen, die mit Bohrungen des Zylinderkopfs fluchten, und die Oberfläche des Kerns bedeckende, durch Verdichten geblähter Graphitpartikel hergestellte Graphitschichten. Eine Flachdichtung mit einem metallischen Stützkern, auf den beidseitig Graphitschichten aufgewalzt sind, ist beispielsweise durch die DE-GM 75 26 276 bekannt. In einer durch die DE-OS 24 04 544 bekanntgewordenen Ausführungsform setzen sich die Graphitschichten aus Teilen verschiedener Dichte und Dicke zusammen, so daß beim Anziehen der Dichtung eine zusätzliche Dichtwirkung erzielt wird.

Flachdichtungen werden bei ihrer Verwendung zwischen Gegenflächen eingespannt, wobei größere Druckspannungen in den Dichtungen entstehen. Durch eine Vielzahl von Gleitprozessen, bei denen die die Graphitschichten bildenden Graphitkristalle gegeneinander verschoben werden, "fließt" der Graphit in alle Vertiefungen der Gegenfläche und paßt sich der Kontur dieser Fläche vollkommen an. Bei diesem für die Wirkung der Dichtung vorteilhaften Prozeß nimmt die Haftreibung zwischen Graphitschicht und Gegenfläche erheblich zu, so daß der Graphit häufig nur durch Zerstörung der Dichtung von der Gegenfläche gelöst werden kann. Ein anderer Nachteil besteht naturgemäß darin, daß die Dichtungsflächen nur durch größere Kräfte getrennt werden können.

Gemäß DE-OS 24 41 602 ist es bekannt, die Oberfläche von durch Walzen geblähter Graphitpartikel hergestellten Dichtungen mit einem die Haftreibung mindern- den Stoff zu beschichten. Geeignete Stoffe sind nach diesen Vorschlägen Verbindungen mit Schichtgitterstruktur, wie Molybdänsulfid, Bornitrid und Graphitfluorid, temperaturbeständige antiadhäsive Polymere, wie Polytetrafluorethylen und Polyimid und Metallseifen. Zusätzlich können die Schichten auch abrasive Stoffe enthalten, z. B. Quarzmehl. Diese Dichtungen führen jedoch nicht immer zum Erfolg, möglicherweise bedingt durch das Abscheren oder Ablösen der Beschichtung. Es ist schließlich auch bekannt, Dichtungen aus einem Weichstoff an der Oberfläche mit dünnen Schichten zu versehen, die Graphit, Talkum und ähnliche Stoffe enthalten, um das Ankleben der Dichtung an den Gegenflächen zu vermeiden (DE-PS 12 64 902). Besonders Talkum enthaltende Beschichtungen verhindern unter bestimmten Bedingungen das Ankleben der Dichtung, auf anderen Gebieten, z. B. bei Zylinderkopfdichtungen, kann das Ankleben der Dichtung jedoch nicht ausgeschlossen werden, vielmehr kommt es häufig zu Verklebungen zwischen Dichtung und Gegenfläche.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Haftung von Flachdichtungen, besonders von Zylinderkopfdichtungen, die durch Walzen geblähter Graphitpartikel hergestellt sind, zu begrenzen, so daß die Dichtung ohne weiteres von den Gegenflächen gelöst werden kann.

Die Aufgabe wird mit einem Dichtungskörper der eingangs genannten Art gelöst, der nur über einen Teil seiner Dicke in einer von der Oberfläche der Dichtung ausgehenden Zone Furanharz enthält. Insbesondere beträgt die Dicke des Furanharz enthaltenden Teils des Dichtungskörpers 0,05 bis 0,15 mm.

Unter dem Begriff Furanharz werden durch Kondensation von Furfurylalkohol oder Furfurol gebildete duroplastische Harze verstanden. Der Furanharzgehalt im Dichtungskörper bewirkt eine das "Fließen" der Graphitpartikel hemmende Versteifung der Graphitparti-

kei, so daß Vertiefungen der Gegenfläche nicht mit Graphit ausgefüllt werden. Die Haftkräfte zwischen Dichtung und Gegenfläche sind geringer, so daß die Teile nicht miteinander verkleben und sich leicht voneinander lösen lassen. Für diesen überraschenden Effekt ist es nicht nötig, dem Dichtungskörper über seine gesamte Dicke Furanharz zuzusetzen, vielmehr reicht eine vergleichsweise dünne Zone, die von der Oberfläche der Dichtung ausgeht. Die Dicke der Zone ist so bemessen, daß das "Fließen" des Graphits in dem der Gegenfläche zugewandten Bereich des Dichtungskörpers unterdrückt wird und die Flexibilität des gesamten Körpers im wesentlichen erhalten und nicht über das unbedingt notwendige Maß beeinträchtigt wird. Die günstigste Dicke der mit Furanharz gefüllten Zone des Körpers hängt entsprechend auch von der Dicke der Dichtung ab, wobei im allgemeinen dünne Dichtungen auch schmalere mit Harz gefüllte Zonen erfordern.

Durch die US-PS 11 37 373 sind Dichtungen und Packungen aus Graphit bekannt, die durch Pressen eines geblähten Graphitpartikel und ein phenolisches Kondensationsprodukt enthaltenden Gemisches hergestellt sind. Derartige Dichtungen und Packungen weisen eine besonders große Festigkeit auf, die mit normalen, nicht-geblähten Naturgraphitpartikeln nicht erreicht werden kann. Andererseits sind die Körper nicht flexibel, so daß daraus hergestellte Flachdichtungen leicht zerbrechen und die Dichtwirkung oftmals nicht ausreicht.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Dichtungskörpers wird auf dessen Oberfläche Flurfurylalkohol oder Furfurol und ein in den Furanderivaten gelöster Härungskatalysator beispielsweise durch Sprühen oder Pinseln aufgetragen. Die Lösung wird durch Kapillarkräfte in den Körper gesaugt, wobei die Eindringgeschwindigkeit wegen der kleinen Kapillardurchmesser sehr klein ist. Vorkondensate auf der Basis von Furanderivaten oder von Phenolverbindungen diffundieren auch unter hohen Drücken — vermutlich aufgrund ihrer Molekülgröße — nicht in den Dichtungskörper, überraschend aber monomerer Furfurylalkohol und Furfurol. Diese Verbindungen dringen mit einer kleinen, im wesentlichen gleichmäßigen Geschwindigkeit auch ohne Anwendung von Druck in Dichtungskörper aus verdichteten geblähten Graphitpartikeln ein und verbleiben auch während der für die Kondensation und Härtung des Harzes nötigen Wärmebehandlung in den Körpern, so daß nur sehr geringe Verluste entstehen. Die Dicke der mit Furanharz gefüllten Zone eines Dichtungskörpers kann dabei wegen der im wesentlichen gleichmäßigen Eindringgeschwindigkeit der Monomeren mit ausreichender Genauigkeit aus der Einwirkungszeit bestimmt und vorgegeben werden.

Als Kondensationsmittel und Härungskatalysatoren der Monomeren, besonders Furfurylalkohol, eignen sich besonders schwache Säuren und Säureanhydride, z. B. Maleinsäureanhydrid, Benzolsulfonsäure usw., deren Konzentration in dem Imprägniermittel zweckmäßig etwa 5 bis 15% betragen soll. Bevorzugt wird eine 90% Furfurylalkohol und 10% Maleinsäureanhydrid enthaltende Lösung, die auf dem Dichtungskörper gespritzt oder gepinselt wird. Entsprechend der gewünschten Eindringtiefe wird der Rest der Lösung nach einer Einwirkzeit von 5 bis 10 Minuten von der Oberfläche des Dichtungskörpers entfernt. Da an der Oberfläche verbleibende Rückstände bei der Kondensationsbehandlung ein klebriges Harz bilden, ist für eine vollständige Entfernung der Lösung zu sorgen, z. B. mit einem Gummischaber, einem Schwamm oder einem saugfähigen

Tuch.

Der imprägnierte oder teilweise imprägnierte Dichtungskörper wird dann in einer ersten Stufe auf etwa 80 bis 140°C und nach einer Verweilzeit von etwa einer Stunde in einer zweiten Stufe auf etwa 180 bis 220°C erhitzt und die Temperatur ebenfalls etwa eine Stunde gehalten. Imprägnierung und Wärmebehandlung werden bei Dichtungen, die metallische oder andere Kerne enthalten, zweckmäßig in dieser Form ausgeführt. Nach einer anderen Verfahrensweise wird der Dichtungskörper zunächst einseitig imprägniert, das Imprägnierungsmittel gehärtet und der Körper dann auf den Kern gepreßt oder gewalzt. Gegebenenfalls müssen die Formbedingungen der etwas größeren Steifigkeit des vorimprägnierten Dichtungskörpers angepaßt werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Vergleichsbeispiels erläutert:

Durch thermische Zersetzung von Graphithydrogensulfat gebildete geblähte Graphitpartikel wurden zu einem folienartigen Schichtkörper mit einer Dicke von 2 mm gewalzt, dessen Rohdichte ca. 1,0 g/cm<sup>3</sup> betrug. Der Schichtkörper wurde geteilt und ein Teil mit einer Lösung, enthaltend 90% Furfurylalkohol und 10% Maleinsäureanhydrid beschichtet. Nach einer Verweilzeit von 10 Minuten wurde der Rest der Lösung abgewischt, der Gewichtszuwachs betrug ca. 2%, entsprechend 40 g/m<sup>2</sup>. Der imprägnierte Körper wurde auf 120°C und dann auf 200°C erhitzt, die Haltezeiten bei diesen Temperaturstufen waren jeweils eine Stunde. Die Körper (100 × 50 × 2 mm) wurden zwischen geschliffene Stahlplatten (Werkstoff-Nr. 1.1203) gespannt, die Flächenpressung betrug 50 N/mm<sup>2</sup>. Nach einer Versuchszeit bei Raumtemperatur von sieben Tagen ließen sich beide Dichtungskörper leicht von den Gegenflächen lösen.

Ein zweiter Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen bei einer Temperatur von 200°C durchgeführt. Der unbehandelte Körper war derart mit den Gegenflächen verklebt, daß er zum Lösen der Dichtung zerstört werden und die Reste mühsam von Gegenflächen geschabt werden mußten. Der erfindungsgemäße Dichtungskörper löste sich demgegenüber wie bei Raumtemperatur rückstandslos von den Gegenflächen.

DOCKET NO: SGL0019  
SERIAL NO: \_\_\_\_\_  
APPLICANT: Oswin Ökingdal.

LERNER AND GREENBERG P.A.  
P.O. BOX 2480  
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022  
TEL. (954) 925-1100